

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/NL05/000220

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-084054
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 April 2005 (15.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日
Date of Application:

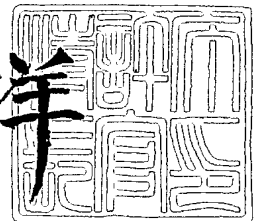
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 4 0 5 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 4 0 5 4]

出 願 人 J S R 株式会社
Applicant(s): デーエスエム アイピー アセット ビー ヴイ

2 0 0 5 年 2 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P01551603
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 杉本 雅信
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 重本 建生
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 小宮 全
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 J S R 株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 303043450
 【氏名又は名称】 デーエスエム アイピー アセット ビー ヴィ
【代理人】
 【識別番号】 110000084
 【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所
 【代表者】 中嶋 俊夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068700
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 有賀 三幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077562
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高野 登志雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096736
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中嶋 俊夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089048
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 浅野 康隆
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101317
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 的場 ひろみ
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117156
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村田 正樹
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111028
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山本 博人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 164232

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

次の成分 (A)、(B) 及び (C)：

(A) 分岐構造を有しその分岐による各分子鎖（以下、側鎖とする）の末端に水酸基を有し、側鎖の数平均分子量が 500～2000 であるポリオールと、ポリイソシアネートと、水酸基含有（メタ）アクリレートとから得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーであって、当該ポリオール由来の水酸基が残存しているウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー

5～45 質量%、

(B) 重合性単官能化合物 5～90 質量%

(C) 重合開始剤 0.1～10 質量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

硬化物の応力緩和時間が 4 分未満である請求項 1 記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

硬化物の 23℃におけるヤング率が 500MPa 以上である請求項 1 又は 2 記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

成分 (A) のポリオールが、一分子中に分岐による分岐鎖末端水酸基を 3～6 個有するものである請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の液状硬化性樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】液状硬化性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、光ファイバのセカンダリ材又はテープ材、特にセカンダリ材の被覆材料として好適な液状硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

光ファイバの製造において、ガラスファイバを熱溶融紡糸した直後に、保護補強を目的として樹脂被覆が施される。この樹脂被覆としては、ガラスファイバの表面にまず柔軟な第一次の被覆層を設け、その外側により剛性の高い第二次の被覆層を設けた構造が知られている。また、これら樹脂被覆の施された光ファイバ素線を実用に供するため、平面上に数本例えば4本又は8本並べ、結束材料で固めて断面が長方形のテープ状構造にしたものが知られている。この第一次の被覆層を形成するための樹脂組成物をプライマリ材、第二次の被覆層を形成するための樹脂組成物をセカンダリ材、光ファイバ素線を束ねるための材料をテープ材と称している。

【0003】

セカンダリ材やテープ材の役割の一つは、下層のプライマリ材や石英ガラスファイバに外部からの負荷を伝えない強固な保護膜であることが挙げられる。そのため、室温以上のガラス転移点や高い剛性率を示すように設計される。しかし、製造過程でセカンダリ材やテープ材が塗布硬化される場合、冷却、硬化収縮等により硬化膜に残留応力を生じ、外部からの負荷を吸収することなく下層に伝えてしまうことがあり、それにより下層のプライマリ材に負荷をかけることになる。この負荷が一つの原因と考えられる現象に、プライマリ材を破壊してボイドを形成し、また、プライマリ材と石英ガラスが剥離する現象があり、伝送ロスの原因の1つと考えられる。

【0004】

従来、光伝送特性を維持しつつ、被覆層を薄肉化するために、応力緩和時間を規定した被覆光ファイバの発明（特許文献1参照）や、応力緩和性に優れた光ファイバ1次被覆層により耐久性を改善した発明（特許文献2参照）が知られている。しかし、これらはいずれも充分短い応力緩和時間を実現したものではないために、上記の技術的問題点は未解決であった。

また、1分子中に1個の分岐を有し、この分岐箇所から延びる3個の分子鎖末端のうち2個に（メタ）アクリル基を有し、残りの末端に（メタ）アクリル基を有さないポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを含有する液状放射線硬化型樹脂組成物が開示されている（特許文献3参照）が、この組成物により得られる硬化物の25℃におけるヤング率は0.1 kgf/mm²以下であり、この組成物はセカンダリ材として使用できない。

【特許文献1】特開平8-5877号公報

【特許文献2】特開2001-31731号公報

【特許文献3】特開2000-351818号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、特にセカンダリ材の如き保護膜としての従来の特性を有して、なおかつ、硬化膜中に残留応力を生じにくく、外部からの負荷を吸収しやすい硬化層を形成する液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、本発明の上記目的は、次の成分（A）、（B）及び（C）：

（A）分岐構造を有しその分岐による各分子鎖（以下、側鎖とする）の末端に水酸基を有

し、側鎖の数平均分子量が500～2000であるポリオールと、ポリイソシアネートと、水酸基含有（メタ）アクリレートとから得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーであって、当該ポリオール由来の水酸基が残存しているウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー

5～45質量%、

(B) 重合性単官能化合物 5～90質量%

(C) 重合開始剤 0.1～10質量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物により達成される。

【発明の効果】

【0007】

本発明の液状硬化性樹脂組成物の硬化体は、応力緩和時間が4分未満と短かく、プライマリ材に大きな負荷をかけることがなく、かつヤング率も十分に高いので、本発明組成物は光ファイバのセカンダリ材、テープ材、特にセカンダリ材として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明で用いる成分(A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、(a)分岐構造を有しその分岐による各分子鎖(以下、側鎖とする)の末端に水酸基を有し、側鎖の数平均分子量が500～2000であるポリオールと、(b)ポリイソシアネートと、(c)水酸基含有(メタ)アクリレートとから得られるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーであって、当該ポリオール由来の水酸基が残存しているウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーである。当該ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、(a)特定のポリオール、(b)ポリイソシアネート及び(c)水酸基含有(メタ)アクリレートとを、当該(a)ポリオール由来の水酸基が残存するように原料モル比を調整して反応させることにより得られる。

【0009】

この反応としては、例えば(a)ポリオール、(b)ポリイソシアネート及び(c)水酸基含有(メタ)アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；(a)ポリオール及び(b)ポリイソシアネートを反応させ、次いで(c)水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法；(b)ポリイソシアネート及び(c)水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次いで(a)ポリオールを反応させる方法；(b)ポリイソシアネート及び(c)水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次いで(c)ポリオールを反応させ、最後にまた(c)水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法等が挙げられる。

【0010】

これらの化合物の反応においては、通常ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸ジ n -ブチルスズ、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2,6,7-トリメチル-1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等のウレタン化触媒を、反応物の総量100重量部に対して0.01～1重量部用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常10～90℃、特に30～80℃で行うのが好ましい。

【0011】

本発明において(a)成分ポリオールは、分岐構造を有し、その分岐による各分子鎖(側鎖の末端に水酸基を有し、側鎖の数平均分子量が500～2000のものであり、例えば、グリセリン、あるいはソルビトールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種類を開環重合したポリオール(a1)が好ましい。また、(a)成分として、(a1)とは異なる他のポリオール又はポリオールの混合物(a2)を(a1)成分に加えてさらに用いることができる。

【0012】

(a1)ポリオールの数平均分子量は、一つの側鎖あたり、好ましくは500～2000であり、さらに好ましくは1000～1500である。また(a1)ポリオール自体の数平均分子量は、特に制限されないが、1500～12000、さらに2000～10000、特に2500～8000が好ましい。

【0013】

また (a1) ポリオールは、一分子中に分岐による分子鎖末端水酸基を 3~6 個有するものが好ましい。

【0014】

これらの市販品としては、例えば、第一工業製薬 (株) 製、旭硝子ウレタン (株) 製三洋化成工業 (株) 製の「サニックス TP-400」、「サニックス GL-3000」、「サニックス GP-250」、「サニックス GP-400」、「サニックス GP-600」、「サニックス GP-1000」、「サニックス GP-3000」、「サニックス GP-3700M」、「サニックス GP-4000」、「サニックス GEP-2800」、「ニューポール TL 4500N」等が挙げられる。

【0015】

これらのポリオール成分 (a) は (a1) に加え複数の (a2) 成分も組合せて用いることができる。

【0016】

また、(a2) 成分であるポリオールは、(a1) 以外の他のポリオール又はポリオールの混合物であればよく、例えば、脂肪族又は環式ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオールなどが挙げられる。これらのポリオールとしては各構造単位の重合様式には特に制限がなく、例えばランダム重合体、ブロック重合体、グラフト重合体のいずれであってもよい。脂肪族ポリエーテルジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコールあるいは二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。上記イオン重合性環状化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、3, 3-ビスクロロメチルオキシタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキシタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、 β -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルポリオールを使用することもできる。上記二種以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、例えばテトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブテン-1-オキシド、エチレンオキシドの3元重合体等を挙げることができる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。

【0017】

上記の如きポリエーテルポリオールは、例えば PTMG 650、PTMG 1000、PTMG 2000 (以上、三菱化学 (株) 製)、PEG 1000、ユニセーフ DC 1100、DC 1800 (以上、日本油脂 (株) 製)、PPTG 2000、PPTG 1000、PTG 400、PTGL 2000 (以上、保土谷化学 (株) 製)、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG 2000A、PBG 2000B (以上、第一工業製薬 (株) 製) 等の市販品としても入手することができる。

【0018】

環式ポリエーテルポリオールとしては、例えばビスフェノール A のアルキレンオキサイ

ド付加ジオール、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加ジオール、ヒドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、ナフトヒドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、アントラヒドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール及びそのアルキレンオキサイド付加ジオール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジオール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール等が挙げられる。これらの中で、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール、トリシクロデカンジメタノールが好ましい。これらのポリオールは、例えばユニオールDA400、DA700、DA1000、DB400（以上、日本油脂（株）製）、N1162（第一工業製薬（株）製）、トリシクロデカンジメタノール（三菱化学（株）製）等の市販品として入手することもできる。

【0019】

ポリエステルポリオールとしては、ポリオールと二酸塩基とを反応して得られるポリエステルポリオールなどが挙げられる。上記ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等が挙げられる。また二塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等を挙げることができる。市販品としてはクラポールP-2010、PMIPA、PKA-A、PKA-A2、PNA-2000（以上、（株）クラレ製）等が入手できる。

【0020】

また、ポリカーボネートポリオールとしては、例えばポリテトラヒドロフランのポリカーボネート、1, 6-ヘキサンジオールのポリカーボネート等が挙げられ、市販品としてはDN-980、981、982、983（以上、日本ポリウレタン（株）製）、PC-8000（米国PPG製）、PC-THF-CD（BASF製）等が挙げられる。

【0021】

さらにポリカプロラクトンジオールとしては、 ϵ -カプロラクトンと、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ポリブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ブタンジオール等のジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオールが挙げられる。これらのジオールは、プラクセル205、205AL、212、212AL、220、220AL（以上、ダイセル（株）製）等が市販品として入手することができる。

【0022】

上記以外のポリオール（a2）も数多く使用することができる。このようなポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジシクロペンタジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール、 β -メチル- δ -バレロラクトン、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ヒマシ油変性ポリオール、ポリジメチルシロキサン末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ジオール等が挙げられる。

【0023】

また上記したようなポリオールを併用する以外にも、ポリオールとともにジアミンを併用することも可能である。このようなジアミンとしては、例えばエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジ

アミノジフェニルメタン等のジアミンやヘテロ原子を含むジアミン、ポリエーテルジアミン等が挙げられる。

【0024】

上記ポリオール (a2) のうち、ポリエーテルジオール、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加ジオール及び水添ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加ジオールが好ましい。市販品では PTMG 650、PTMG 1000、PTMG 2000 (以上三菱化学 (株) 社製)、ユニオール DA 400、DA 700、DA 1000、DB 400 (以上日本油脂 (株) 製)、N 1162 (第一工業製薬 (株) 製) として入手できる。

【0025】

これら他のポリオール成分 (a2) の数平均分子量は、300~5,000、好ましくは 300~2,000、さらに好ましくは 300~1,000 である。

【0026】

(b) 成分のポリイソシアネートとしては、ジイソシアネートが好ましく、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス (2-イソシアネートエチル) フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,5 (又は 6)-ビス (イソシアネートメチル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプタン等が挙げられる。これらのうち、特に、2,4-トリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート) が好ましい。

【0027】

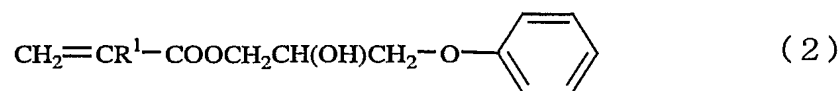
これらの (b) ポリイソシアネートは、単独であるいは二種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0028】

(c) 成分の水酸基含有 (メタ) アクリレートとしては、例えば 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシアルキル (メタ) アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、下記式 (1) 又は (2)

【0029】

【化1】



【0030】

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 n は1～15の数を示す)

で表される(メタ)アクリレート及びアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートの如きグリシジル基含有化合物と、(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物等を挙げることができる。これら水酸基含有(メタ)アクリレートのうち、特に、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0031】

これらの、(c)水酸基含有(メタ)アクリレート化合物は、単独であるいは、二種類以上組み合わせて用いることができる。

【0032】

本発明に用いるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)を製造するには、(a)ポリオール由来の水酸基が残存するように原料のモル比を調整する。例えば(a1)ポリオールが一分子中に分岐による分子鎖末端水酸基を3～6個有する場合には、その分岐による分子鎖末端水酸基が残存するように原料モル比を調整するのが好ましい。

【0033】

(A)成分ウレタン(メタ)アクリレートは、本発明の液状硬化性樹脂組成物全量に対して5～45質量%配合されることが好ましく、10～40質量%配合されることがさらに好ましい。5質量%未満では塗工性を損ねる可能性があり、45質量%を超えると硬化物のヤング率が低下する。

【0034】

本発明の液状硬化性樹脂組成物には、さらに、ジイソシアネート1モルに対して水酸基含有(メタ)アクリレート化合物2モルを反応させたウレタン(メタ)アクリレートを配合することもできる。かかるウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,5(又は6)-ビス(イソシアネートメチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプタンの反応物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとイソフロンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとイソフロンジイソシアネートの反応物が挙げられる。

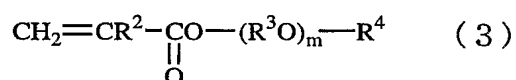
【0035】

本発明の液状硬化性樹脂組成物には、(B)成分として重合性単官能化合物が配合され、当該重合性単官能化合物としては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、の如きビニル基含有ラクタム、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートの如き脂環式構造含有(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート

、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル及び下記式（3）～（6）で表される化合物を挙げることができる。

【0036】

【化2】

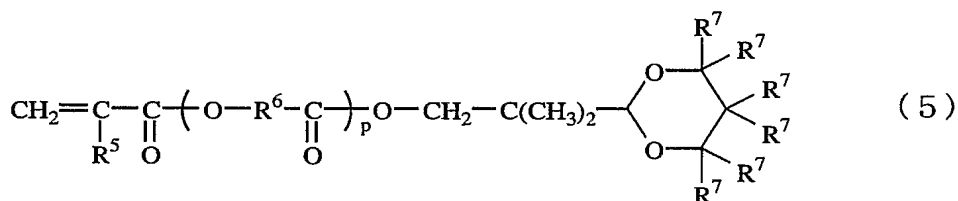
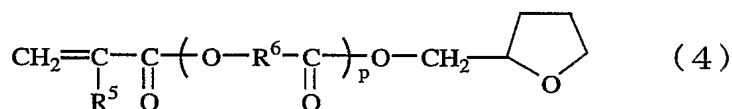


【0037】

（式中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、 m は0～12、好ましくは1～8の数を示す）

【0038】

【化3】

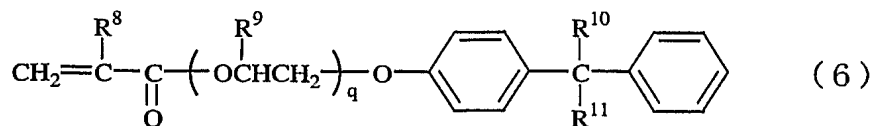


【0039】

（式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、 R^6 は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示し、 R^7 は水素原子又はメチル基を示し、 p は好ましくは1～4の数を示す。）

【0040】

【化4】



【0041】

（式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は互いに独立に、水素原子又はメチル基であり、 q は1～5の整数である）

【0042】

これら (B) 単官能性化合物のうち N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、の如きビニル基含有ラクタム、イソボルニル (メタ) アクリレート、ラウリルアクリレート及び上記式 (6) の化合物が好ましい。

【0043】

これら (B) 単官能性化合物は、市販品 IBXA (大阪有機化学工業 (株) 社製)、アロニックス M-111、M-113、M114、M-117、TO-1210、アローニクス M-110 (以上、東亜合成 (株) 社製) などとして入手することができる。

【0044】

これら (B) 重合性単官能化合物の含量は、応力緩和時間の低減のため、本発明の液状硬化性樹脂組成物全体の 5~90 質量% が好ましく、さらに好ましくは 10~80 質量% である。

【0045】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、成分 (C) 重合開始剤を含有する。重合開始剤としては、熱重合開始剤又は光開始剤を用いることができる。

【0046】

本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱硬化させる場合には、通常、過酸化物、アゾ化合物の如き熱重合開始剤が用いられる。具体的には、例えばベンゾイルパーオキサイド、t-ブチル-オキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0047】

また、本発明の液状硬化性樹脂組成物を光硬化させる場合には、光重合開始剤を用い、必要に応じて、さらに光増感剤を添加するのが好ましい。ここで、光重合開始剤としては、例えば 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4'-トリメチルベンチルフォフフィンオキシド; IRUGACURE 184、369、651、500、907、CGI 1700、CGI 1750、CGI 1850、CG 24-61 (以上、チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製); Lucirin LR 8728 (BASF 製); Darocure 1116、1173 (以上、メルク製); ユベクリル P 36 (UCB 製) 等が挙げられる。また、光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル; ユベクリル P 102、103、104、105 (以上、UCB 製) 等が挙げられる。

【0048】

本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱及び紫外線を併用して硬化させる場合には、前記熱重合開始剤と光重合開始剤を併用することもできる。(C) 重合開始剤は、本発明の液状硬化性樹脂組成物中、0.1~10 質量%、特に 0.5~7 質量% で配合するのが好ましい。

【0049】

本発明の液状硬化性樹脂組成物には、さらに成分 (D) 成分として重合性多官能化合物を配合することができる。(D) 重合性多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ)

アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジイルジメタノールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端（メタ）アクリル酸付加、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

【0050】

これら（D）重合性多官能化合物のうち、トリシクロデカンジイルジメタノールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイドを付加させたビスフェノールAのジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレートが好ましい。

【0051】

これら（D）重合性多官能化合物の市販品としては、例えばユピマーUV、SA-1002（以上、三菱化学（株）社製）、アロニックスM-215、M-315、M-325、TO-1210（以上東亜合成（株）製）、GX-8345（第一工業製薬（株）製）を使用することができる。

【0052】

これらの（D）重合性多官能化合物は、本発明の液状硬化性樹脂組成物に5～90質量%、特に10～80質量%で配合することが好ましい。5質量%未満であったり90質量%を超えると、塗布形状の変化が起き塗布が安定しない可能性がある。

【0053】

本発明の組成物には、必要に応じて本発明の液状硬化性樹脂組成物の特性を損なわない範囲で各種添加剤、例えば、酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、塗面改良剤等を配合することができる。

【0054】

なお、本発明の液状硬化性樹脂組成物は、熱及び／又は放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等をいう。

【0055】

上記のごとく調製された本発明液状硬化性樹脂組成物の硬化物の応力緩和時間は好ましくは4分未満、より好ましくは3分以内、さらに好ましくは2分以内である。応力緩和時間が4分以上では、ファイバ製造時や取り扱い時に被覆層応力を残すこととなり、特にプライマリ層中にボイドが発生したり、プライマリ層と石英ガラスに剥離が生じたりすることがある。

また、当該硬化物の23℃におけるヤング率は500MPa以上であるのが好ましい。

【実施例】

【0056】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定される

ものではない。実施例中、部は重量部である。

【0057】

合成 (A-1)

攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート6.651 g、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.024 g、ジブチル錫ジラウレート0.08 g及びフェノチアジン0.008 gを仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートに液温度が20℃以下になるように制御しながら6.651 g滴下した後、さらに、1時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量6000のポリプロピレントリオール (第一工業製薬 (株) 製 G3000) を89.763 gを加え、液温度70~75℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1質量%以下になった時を反応終了とした。この樹脂液をオリゴマーA-1とする。

【0058】

合成 (A-2)

攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート16.489 g、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.024 g、ジブチル錫ジラウレート0.08 g及びフェノチアジン0.008 gを仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートに液温度が20℃以下になるように制御しながら8.666 g滴下した後、さらに、1時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量2000のテトラヒドロキシフランの開環合体ジオール (第一工業製薬 (株) 製) を74.633 gを加え、液温度70~75℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1質量%以下になった時を反応終了とした。この樹脂液をオリゴマーA-2とする。

【0059】

合成 (U-1)

攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート44.726 g、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.024 g、ジブチル錫ジラウレート0.08 g及びフェノチアジン0.008 gを仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートに液温度が20℃以下になるように制御しながら35.063 g滴下した後、さらに、1時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量400のビスフェノールAのエチレンオキシド付加ジオール (日本油脂 (株) 製) を20.099 gを加え、液温度70~75℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1質量%以下になった時を反応終了とした。この樹脂液をオリゴマーU-1とする。

【0060】

合成 (B-1)

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート5.287 g、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.024 g、ジブチル錫ジラウレート0.080 g及びフェノチアジン0.008 gを仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温が20℃以下になるように制御しながらヒドロキシエチルアクリレートを3.525 g滴下した後、さらに、1時間攪拌して反応させた。次に数平均分子量6,000のポリプロピレントリオール (第一工業製薬 (株) 製 G3000) を91.076 gを加えて液温度70~75℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1質量%以下になった時を反応終了とした。このようにして得られた樹脂液をオリゴマーB-1とする。

【0061】

合成 (B-2)

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート13.480 g、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.024 g、ジブチル錫ジラウレート0.080 g及びフェノチアジン0.008 gを仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。液温が20℃以下になるように制御しながらヒドロキシエチルアクリレートを8.990 g滴下した後、さらに、1時間攪拌して反応させた。次に数平均分

子量 2,000 のテトラヒドロキシフランの開環重合体（第一工業製薬（株）製）を 77.420 g を加えて液温度 70～75℃ にて 3 時間撹拌を継続させ、残留イソシアネートが 0.1 質量% 以下になった時を反応終了とした。このようにして得られた樹脂液をオリゴマー B-2 とする。

【0062】

合成 (U-2)

撹拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート 42.806 g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 0.024 g、ジブチル錫ジラウレート 0.080 g 及びフェノチアジン 0.008 g を仕込み、これらを撹拌しながら液温度が 10℃ 以下になるまで氷冷した。液温が 20℃ 以下になるように制御しながらヒドロキシエチルアクリレート を 57.082 g 滴下した後、液温度 70～75℃ にて 3 時間撹拌を継続させ、残留イソシアネートが 0.1 質量% 以下になった時を反応終了とした。このようにして得られた樹脂液をオリゴマー U-2 とする。

【0063】

合成 (U-3)

撹拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート 42.15 g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 0.024 g、ジブチル錫ジラウレート 0.080 g 及びフェノチアジン 0.008 g を仕込み、これらを撹拌しながら液温度が 10℃ 以下になるまで氷冷した。液温が 20℃ 以下になるように制御しながらヒドロキシエチルアクリレート を 43.48 g、ヒドロキシエチルプロピルアクリレート を 14.26 g 滴下した後、液温度 70～75℃ にて 3 時間撹拌を継続させ、残留イソシアネートが 0.1 質量% 以下になった時を反応終了とした。このようにして得られた樹脂液をオリゴマー U-3 とする。

【0064】

試験例

試験用フィルムの作成：250 ミクロン厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布し、これを空気下で 1 J/cm² のエネルギーの紫外線で照射して硬化して試験用フィルムを得た。

【0065】

1. ヤング率測定：上記フィルムから延伸部が幅 6 mm、長さ 25 mm となるように短冊状サンプルを作成して、温度 23℃、湿度 50% で引っ張り試験を行った。引っ張り速度は 1 mm/min で 2.5% 歪みでの抗張力からヤング率を求めた。

【0066】

2. 応力緩和時間の測定：上記フィルムから 6 mm、長さ 25 mm の短冊状サンプルを作成した。温度 23℃、湿度 50% で 1000 mm/min の速度で歪み 5% を与え、引っ張り試験機（（株）島津製作所オートグラフ AGS-50G）のクロスヘッドを停止して応力の変化をモニターした。初期の応力の 37% に応力が低下する時間を応力緩和時間とした。

【0067】

3. プライマリ材中の欠損発生観察：

3-1. 一次被覆材の調製：

撹拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート 6.6 部、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 0.015 部、ジブチル錫ジラウレート 0.48 部、フェノチアジン 0.005 部及び IBXA（大阪有機化学工業製）16.2 部を仕込み、これらを撹拌しながら液温度が 10℃ 以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレート を液温度が 20℃ 以下になるように制御しながら 2.9 部滴下した後、さらに、1 時間撹拌して反応させた。次に、数平均分子量 2,000 ポリテトラメチレングリコール（三菱化学（株）製）50.0 部を加え、液温度 50～60℃ にて 4 時間撹拌を継続させ、残留イソシアネートが 0.1 質量% 以下になった時を反応終了とした。これに、イソボニルアクリレート（ローム・アンド・ハースジャパン（株）製）10.8 部、ビニルカプロラクタム 4.8 部、ラウリルアクリレート 5.6 部及び Irganox 1035（チバガ

イギー製) 0.2部加え、液温度40~50℃にて30分攪拌した。その後、30~40℃に制御しながらジエチルアミン0.1部を添加して30分攪拌し、さらに、液温度を50~60℃に制御しながら、ビスー(2,6-メトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド1部及びDarocure1173(メルク製)1部加え、均一透明な液体となるまで攪拌した。この手法により一次被覆材を得た。

【0068】

3-2. 線引き:

光ファイバ線引き装置(吉田工業製)を使用して、ガラスファイバ上に一次被覆材を塗布硬化したのちに、本発明の実施例の組成物、及び、比較例の組成物を塗布した。

光ファイバの線引き条件は以下のようにした。光ファイバの線径は、ガラスファイバは直径125 μ mであったが、これに上述の一次被覆材を塗布硬化し直径が200 μ mになるように調整した。さらに形成された一次被覆材の上に、実施例又は比較例の組成物を塗布し、硬化した時点で250 μ mになるように調節して塗布した。光ファイバの線引き速度は、紫外線照射装置はORC製UVランプ、SMX3.5kwを使用した。塗布性の評価は光ファイバの線速を1,000m/minとした。

【0069】

3-3. 欠損発生観察:

上記のファイバを60℃下の温水に72時間浸漬した後、顕微鏡観察を行い、プライマリ材中にボイドが発生するか、又は、プライマリ材とガラスファイバが剥離しているかどうか目視で判断した。

【0070】

判定:

ヤング率が500MPa以上、応力緩和速度が4分未満であり、かつ、欠損観察で欠損がないことで合格とした。

【0071】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
オリゴマー								
A-1	32.00		37.50	74.00				
A-2					32.00			
U-1	42.00				42.00			
B-1		48.40				62.90	50.40	37.50
B-2							12.50	
U-2		14.50						34.70
U-3			34.70					
モノマー								
イソボニルアクリレート	9.45	17.42	26.92	9.45	9.45	17.42	17.42	26.92
N-ビニルプロラクタム		8.71				8.71	8.71	
SA1002 ¹⁾	1.93	7.74		1.93	1.93	7.74	7.74	
ビスコート#700 ²⁾	19.30			19.30	19.30			
Irgacure184 ³⁾	2.99	2.91	2.99	2.99	2.99	2.91	2.91	2.99
スミライザーGA-80 ⁴⁾	0.29	0.30	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.29

1) 三菱化学 (株) 製、2) 大阪有機化学工業 (株) 製、3) チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製、4) 住友化学 (株) 製

【0072】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ヤング率 (MPa)	510	570	600	300	700	330	700	850
応力緩和時間 (分)	1.8	1.4	1.8	1.1	4.2	0.8	4.5	5.3
ファイバ欠損	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	あり
判定	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

【0073】

上記の表 1 及び表 2 のように、実施例では本発明の樹脂組成物であって応力緩和速度が速く、かつセカンダリ材として十分なヤング率を示し、その結果プライマリ材にボイドが発生したり、また、プライマリ材と石英ガラスが剥離するといった欠損が発生しないことがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特にセカンダリ材の如き保護膜としての従来特性を有していて、なおかつ、硬化膜中に残留応力を生じにくく、外部からの負荷を吸収しやすい硬化層を形成する液状硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 次の成分 (A)、(B) 及び (C)：

(A) 分岐構造を有しその分岐による各分子鎖（以下、側鎖とする）の末端に水酸基を有し、側鎖の数平均分子量が 500～2000 であるポリオールと、ポリイソシアネートと、水酸基含有（メタ）アクリレートとから得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーであって、当該ポリオール由来の水酸基が残存しているウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー

5～45 質量%、

(B) 重合性単官能化合物 5～90 質量%

(C) 重合開始剤 0.1～10 質量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 8 4 0 5 4
受付番号	5 0 4 0 0 4 7 4 8 1 6
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 6 年 3 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 3月23日

特願 2 0 0 4 - 0 8 4 0 5 4

ページ： 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更新月日

2 0 0 3 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

氏 名

J S R 株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 8 4 0 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 3 4 5 0]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 7 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

オランダ国 6 4 1 1 テーエー ヘールレン ヘット オー

フェルローン 1

氏 名

デーエスエム アイピー アセット ビー ヴイ